

C 08 f 26(3) F 116. 2
 C 09 d 26(3) F 121. 2
 C 09 j 26(3) B 162. 2
 B 32 b 24 C 011
 24 J 63
 26(3) A 22
 26(3) A 273
 47 D 0 25(9) A 2

⑩ 特許公報

昭47-25470

④ 公告 昭和47年(1972)7月11日

発明の数 1

(全5頁)

1

2

⑤ 硬化可能な組成物の製造方法

② 特 願 昭43-95367

② 出 願 昭43(1968)12月27日

② 発 明 者 滝山栄一郎

東京都大田区南蒲田2の17の7
の201

同 吉田一郎

東京都杉並区成宗3の322

⑦ 出 願 人 昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3の20

代 理 人 弁理士 曾我道照

発明の詳細な説明

本発明は、各種成形品、接着剤、塗料等のそれ
 5 ぞれの用途に有用な新しい熱硬化性樹脂組成物
 に関するものである。

従来から、前記各用途に用いられている樹脂と
 しては、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、
 フェノール樹脂等があつて、これらはそれぞれの
 特徴をもち、その使用量も増大の一途をたどつて
 いることは良く知られている。然し、用途が広が
 つてゆくにつれて、従来なかつた新しい性質、
 厳しい要求が出されてくることは当然のことであ
 10 る。

例えば、ガラス繊維と樹脂とを組合せた所謂強
 化プラスチック(以下、FRPと略称する)を例
 にとると、一つの応用分野として最近耐薬品性を
 要求されるタンク、パイプ、ライニング等の分野
 に高度の耐薬品性をもつたFRPの需要が高ま
 30 ており、しかも、その要求は次第に高度のものに
 なりつつある。

耐薬品性に優れた樹脂の例として、不飽和ポリ
 エステル樹脂にはビスフェノール型ポリエステル
 があり、その他にもエポキシ樹脂、例えばアミン
 35 を硬化剤として用いたタイプのものが耐薬品性の
 良い常温硬化型樹脂に数えられている。

然し、これらの樹脂でも欠点が残されていてそ
 れが場合によつては致命的欠陥となる場合もない
 ではない。その1つの例として、特にエポキシ樹
 脂は常温硬化性が充分と言えず、15℃を下廻る
 5 温度では完全硬化に時間を要し、意外な程性能を
 発揮できないことがあげられる。また、不飽和ポ
 リエステル樹脂は宿命として、アルカリには比較
 的弱いこと等が指摘される。

接着剤、塗料にしても事情は似たような状況で
 10 あらうと思われる。例えば、接着剤を例にとると、
 不飽和ポリエステル樹脂は中程度の接着強度を有
 する接着剤であるが、硬化性良好で粘度も低く非
 常に使い易い。これに反して、エポキシ樹脂は高
 粘度で取扱い難く、硬化が遅いため常温では仲々
 思うような性能を発揮しないが、条件を選んで硬
 化させると非常に優れた接着剤となることはよく
 知られたことである。塗料にしても、特に最近放
 射線或は紫外線のエネルギーを利用して、ラジカ
 ル重合を行うタイプの合成樹脂を塗料として取上
 げることも検討されるようになってきた。この場
 合、従来用いられて来たメラミン-アルキッド系、
 或は熱硬化アクリル系では実用とはならないので、
 新しい型の開発が必要となる。

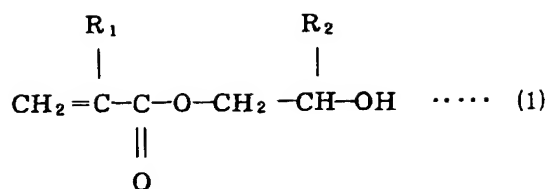
本発明者等は、これら既存樹脂の長所、欠点を
 25 検討して、塗料、化粧板、接着剤、耐薬品性を要
 求されるFRP等により良く適した樹脂組成物に
 つき検討を重ねた結果、新規な重合性共重合体が
 本発明の目的に合うことを見出し、本発明を完成
 したのである。

本発明で意味する重合性共重合体とは、重合性
 不飽和多塩基酸無水物を一成分として含み、これ
 と共重合可能なビニルモノマーを共重合させて得
 られる、ポリマー分子中に酸無水物基を含む共重
 合体に、更に重合可能な不飽和結合とヒドロキシ
 30 ル基を同一分子中にもつ化合物、例えば下記の式

1:

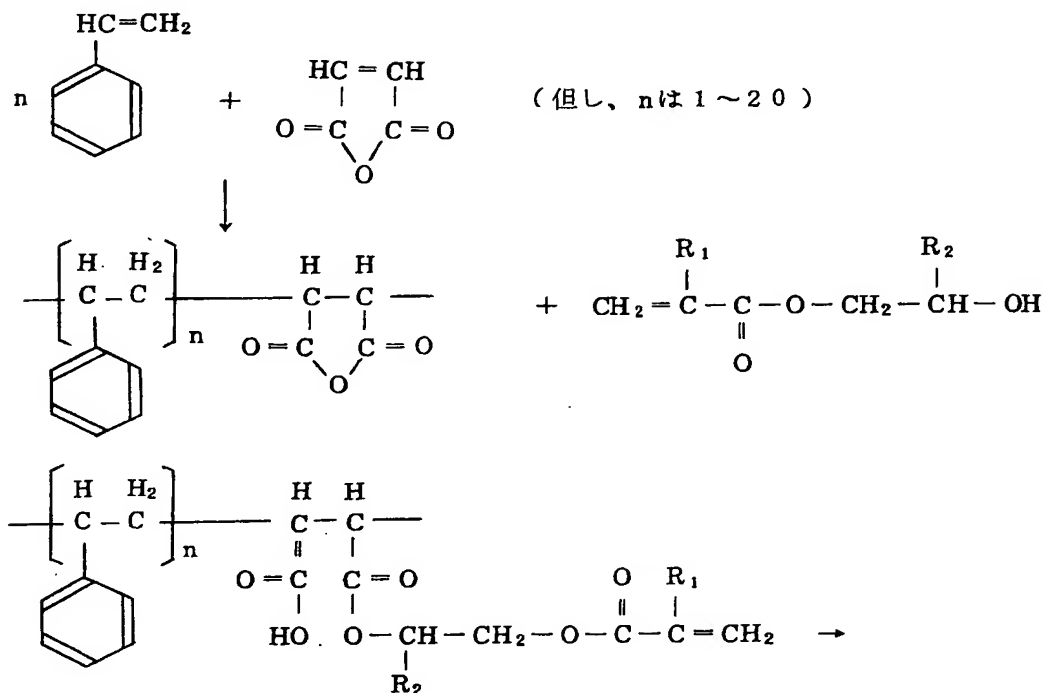
3

4



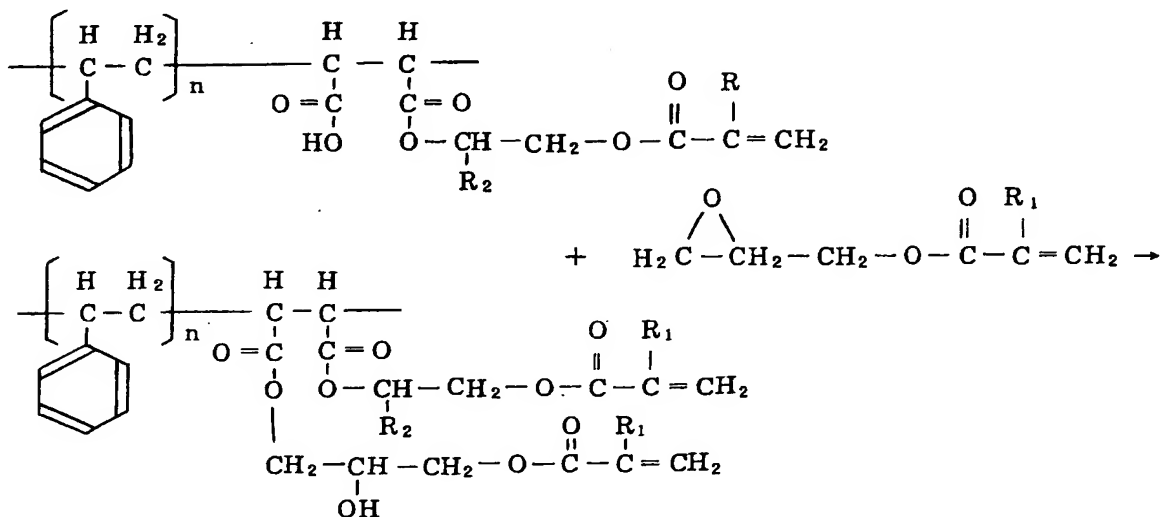
*にて示され2-ヒドロキシエチルメタクリレート
の如きものと反応させ、以て共重合物の側鎖に重
合性不飽和結合を有する新らしい側鎖不飽和エス
テル型の重合体を指している。理解を助けるため
5 に、ビニルモノマーとしてスチレンを選んで示せ
ば、反応は次のように進行して、最後に側鎖不飽

(但し、 R_1 及び R_2 は水素又はメチル基である) *和エステル型重合性共重合体が得られる。



更に、必要に応じては残された遊離のカルボキシル基と反応することが出来るエポキシ基を有する不飽和エポキシ化合物を更に反応させ、不飽和※30

※結合の増加並びに性能の多様化をはかることが可能である。



5

即ち、本発明による重合性共重合体は、重合可能の不飽和結合を側鎖に持つていて、ポリマー主鎖の構造は、用途と必要に応じて自由にビニルモノマーを選択できるため、極めて耐薬品性に優れた硬化樹脂からゴム状弾性をもつた軟質樹脂に至るまで自由に合成することが可能であり、幅広い用途に対応出来る新規な重合物とすることができる。更に重合性共重合体は適当なビニルモノマーに溶解して、有機過酸化触媒と促進剤を利用して常温或は加温して硬化させることも出来るが、それ以外にも有機溶媒溶液から適当な支持体に塗布して有用な感光性耐食膜を形成させることも可能である。また、ビニルモノマーを併用するか、或はせずに過酸化触媒を併用し、現在使用されている熱硬化アクリル樹脂よりも低温でより速硬化の焼附塗料を製造することも出来、その応用分野は不飽和結合の間隔を自由にとれることと相俟って頗る広いものがある。

本発明に適した重合性共重合体を製造するためには、無水マレイン酸で代表される重合性不飽和多塩基酸無水物を用いることが必須であり、本発明の目的には充分である。その他には無水イタコン酸、無水シトラコン酸等があり、必要に応じて用いることができる。その使用割合は重合性不飽和多塩基酸無水物1モルに対し、任意のビニルモノマーを1乃至20モルの間で用いることができる。20モル以上では架橋間隔が開き過ぎ硬化性が遅くなり有用な硬化物を得難くなる。

重合性不飽和多塩基酸無水物と共重合可能のビニルモノマーの例としては、スチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、酢酸ビニル、アクリロニトリル、塩化ビニル、アクリルアミド等があげられ、モノマーは単独使用或は併用することができる。共重合させる方法は従来公知の方法が使用されるが、いずれの方法を用いるにしても酸無水物基を保有させる方法を選ぶ必要がある。このために適当な方法としては、溶剤を用いる溶液重合法を適用するのが便利であり、重合が終了した後、そのままの形で次の操作に移れる利点がある。

重合に用いる触媒は、一般に有機過酸化触媒或はアゾビスニトリル類が用いられるが、触媒の残留による障害を防ぐという点からはアゾビスニトリル類が好適であつて、その使用量は0.1部か

6

ら5部位の間で適当に選択される。

次に、酸無水物基を含む共重合体に酸無水物基と反応することのできる重合性不飽和結合を有するアルコール類を反応させ、以て側鎖に不飽和結合を有する共重合体とすると同時に同一分子中に重合可能な不飽和結合とエポキシ基を含む不飽和エポキシ化合物を反応させることが本発明の必要条件である。このために用いられる不飽和アルコールの例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等をあげることができる。

不飽和アルコールと酸無水物基を含む共重合体を反応させる際に、従来公知の重合防止剤、例えばヒドロキノン、有機或は無機の銅塩、アミン類を添加することは必要であり、反応を促進するために、例えばジブチル錫オキサイドの如きエステル化触媒を併用することは有用である。

更に重合物の物性上の要求、例えば硬化樹脂に耐アルカリ性が要求される場合などのように遊離のカルボキシル基の存在が好ましくない時、或は空気乾燥性を要求される場合などにあつては、以上の重合性共重合体のみでは不十分なこともある。このような場合、重合物の物性を向上させるために、本発明の十分な条件として、前記した不飽和結合を有するエポキシ化合物を、重合体の遊離のカルボキシル基と反応させることが頗る有効である。これに適した不飽和エポキシ化合物の例として、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、米国ユニオンカーバイド社の商品名ユニノックス#101なるビニルシクロヘキセンモノエポキシサイド等をあげることができる。アリルグリシジルエーテルを用いる時は、共重合体は空気乾燥性を示すようになり、常温乃至加熱硬化の塗料として好適である。また、グリシジルメタクリレートを使用する場合は、加橋密度を高めることが出来、耐薬品性を要求されるガラス繊維強化プラスチックの分野に適用することも出来るようになる。

この場合、カルボキシル基とエポキシ基の反応を促進させるために、従来公知の触媒、例えば第3級アミン、第4級アムモニウム塩、ルイス酸塩等を用いることが有利であり、また反応中のゲル

7

化を防止するためには、従来一般に用いられている重合防止剤、例えばヒドロキノン、ベンゾキノン、アミン類、銅塩等を用いることが必要である。残存カルボキシル基に対する不飽和エポキシ化合物の使用割合は用途に応じ任意に変更して差支れない。例えば、接着用には残存カルボキシル基の存在は接着限度の向上に有用であるが耐薬品性を必要とする場合は、残存カルボキシル基を完全に消費する程度に不飽和エポキシ化合物を用いることが必要である。

次に本発明の理解を助けるために以下に実施例を示す。

実施例 1

攪拌機、水冷却コンデンサー、滴下ロート及びマントルヒーターを備えた5ℓの四ツ口フラスコを用いる他は実施例1と同様の装置及び条件で、無水マレイン酸290g、N・N'-アゾビスイソブチロニトリル4g、トルエン800g、メチルエチルケトン200gの混合物を80℃に加熱しながら、スチレン630g、アクリル酸エチル600gの混合モノマーを滴下する。滴下終了後、溶媒の沸点で15時間加熱を続ける。次で、温度を80℃まで下げ、ヒドロキノン0.5gとナフテン酸銅5ppmを加え重合を停止した後、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート220gとジブチル錫オキサイド3gを加え、同温度で5時間反応させた後、アリルグリシジルエーテル170g、トリメチルベンジルアムモニウムクロライド4gを加え、更に溶媒の沸点で10時間空気気流中で反応を進めると、固型分酸価12.8の重合性共重合体〔B〕が得られる。下記の成分：

	部
重合性共重合体〔B〕	100
クメンヒドロパーオキシド	1
過酸化ベンゾイル	1
バナジウムアセチルアセトネート	0.1
メチルエチルケトン	30

を有する組成物をJ. I. S. 法塗装試験用金属板に0.15mmになるようにナイフコーターで塗装後、80℃、1時間；100℃、20分焼附けたところ、完全に硬化し、スオード硬度75以上、コバン目テスト100/100の極めて密着性の良い塗膜を得ることができた。

実施例 2

8

実施例1と同様の装置及び条件で、ジオキサン700g、無水マレイン酸100g、N・N'-アゾビスイソブチロニトリル4gを80℃に加熱しながら、スチレン730gを滴下する。滴下終了後、徐々に昇温させジオキサンの沸点で17時間加熱攪拌する。反応終了後、温度を80℃に下げ、ヒドロキノン1.0g、ナフテン酸銅2ppmを加え重合を停止させた後、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート145g、ジブチル錫オキサイド2gを加え、温度100℃で3時間反応させた後、グリシジルメタクリレート140g、ベンジルジメチルアミン5gを加え、再びジオキサンの沸点で10時間反応させると、固型分酸価11.3の重合性共重合体〔C〕を得ることができる。

この重合性共重合体〔C〕100部を酢酸エチル700部に加え、JIS塗装テスト用鋼板を脱脂後360サンドペーパーで研磨し、再度トリクレンで洗滌したものに、0.1mm厚になるようにナイフコーターで塗装する。溶剤を風乾した後、黒紙にて塗膜の半分を覆い、500W水銀燈を用いて15分間照射した。照射後、覆いを取去り、トリクレンに浸漬したところ、黒紙にて覆われ光の照射を受けなかつた部分は完全に溶解したが、感光した部分は不溶であつた。

実施例 3

実施例1と同様の装置で、無水イタコン酸225g、N・N'-アゾビスイソブチロニトリル5g、トルエン500g、メチルエチルケトン200gを加え、75℃に加熱しながら酢酸ビニル860gを滴下させる。滴下終了後、溶剤の沸点で還流を続けながら20時間加熱する。75℃まで温度を下げた後、ヒドロキノン0.5g、ナフテン酸銅2ppmを加え、重合を停止させた後、2-ヒドロキシエチルメタクリレート300g、ジブチル錫オキサイド2gを加え90℃で10時間加熱する。得られた生成物を重合性共重合体〔E〕とする。これは残存せる2-ヒドロキシエチルメタクリレートを含んでいる。

重合性共重合体〔E〕の100部、クメンヒドロパーオキシド3部及びジメチルアニリン0.3部からなる組成物をポリエチレン容器に半分程入れ、冷暗所に保存したところ6カ月以上安定であつた。

接着用テストピースとして、長さ12.5cm、幅

9

2.5 cm、厚さ 0.2 cm の磨き鋼板に一端より 1.3 cm の部分に線を引いた。この 1.3 × 2.5 cm の面積の上に上記配合物を塗布し風乾した。残った樹脂皮膜はそのままの状態では 1 週間以上変化がないが、重ね合せて接着し空気の影響を除くと直ちに硬化が始まり、2 時間後には硬化しは。一夜放置後の強度は 150 ~ 170 kg/cm² を示し接着剤として有用であつた。

特許請求の範囲

1 (1)重合或は共重合可能な不飽和多塩基酸無水物 1 モルに対し、これと共重合可能な任意のビニルモノマーの 1 乃至 20 モルを共重合させて得られる酸無水物基を含む共重合体に、(2)酸無水物基

10

と反応できるヒドロキシル基と、重合可能な不飽和結合とを同一分子内に有するビニル性不飽和アルコールを反応させ、必要に応じて不飽和エポキシ化合物を残存カルボキシル基と反応させることを特徴とする側鎖に重合可能な不飽和結合を有する硬化可能な組成物の製造方法。

引用文献

特 公 昭39-19898
特 公 昭40-26198
特 公 昭40-29186

THIS PAGE BLANK (USPTO)